

# Best Available Copy

## Process for producing methoxylated benzyl, benzal or benzoyl compounds by anodic methoxylation

**Patent number:** EP0965660  
**Publication date:** 1999-12-22  
**Inventor:** PUETTER HERMANN DR (DE); STECKHAN  
EBERHARD PROF DR (DE); KROENER LARS (DE);  
JOERISSEN JAKOB DR (DE); HOORMANN DIRK (DE);  
MERK CLAUDIA DR (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C25B3/02  
- **european:** C25B3/02  
**Application number:** EP19990111283 19990610  
**Priority number(s):** DE19981027321 19980619

**Also published as:**

JP2000034591 (A)  
DE19827321 (A1)

**Cited documents:**

XP002115510  
XP002115511

**Report a data error here**

**Abstract of EP0965660**

Production of aromatic aldehyde, ether, acetal and ester compounds (I) by electrochemical oxidation is carried out in an electrolytic cell with a solid state electrolyte, consisting of one or several superimposed layers of cation exchange membrane, a cathode and an anode in direct contact with this and an electrolysis liquid. Production of aromatic aldehyde, ether, acetal and ester compounds of formula (I) with an oxidation number of 1-9 from aromatic compounds of formula (II) with an oxidation number NOTLESS 1 lower by electrochemical oxidation is carried out in an electrolytic cell with a solid state electrolyte, consisting of one or several superimposed layers of cation exchange membrane, a cathode and an anode in direct contact with this and an electrolysis liquid. The liquid is an organic solution, free from conducting electrolyte, containing 10-90 wt. % methanol, 1-50 wt. % compounds selected from (I) and (II), including NOTLESS 1 mol. % (II), 1-50 wt. % optionally N-alkylated 1-15 carbon (C) carbonamide or 3-15 C N-alkylated urea and 0-30 wt. % other inert solvent. R<1> = hydrogen (H), 2-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy or halogen; A, X = methylene, carbonyl or methoxymethylene (-CH(OCH<sub>3</sub>)-); B, Y = H or methoxy (OCH<sub>3</sub>); m = 0-3; n = 1-3. The oxidation numbers of (I) and (II) are obtained by adding the oxidation number for each group A and B or X and Y, which is 0 if A is methylene, 1 if A is methoxymethylene and 2 if A is carbonyl, 0 if B is H and 1 if B is methoxy.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**22.12.1999 Patentblatt 1999/51**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C25B 3/02**

(21) Anmeldenummer: **99111283.0**

(22) Anmeldetag: **10.06.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

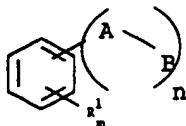
(30) Priorität: **19.06.1998 DE 19827321**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
 • Pütter, Hermann, Dr.  
 67433 Neustadt (DE)  
 • Steckhan, Eberhard Prof. Dr.  
 53340 Meckenheim (DE)  
 • Kröner, Lars  
 53225 Bonn (DE)  
 • Jörissen, Jakob, Dr.  
 44227 Dortmund (DE)  
 • Hoormann, Dirk  
 44141 Dortmund (DE)  
 • Merk, Claudia, Dr.  
 67117 Limburgerhof (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von methoxylierten Benzyl-, Benzal- und Benzoylverbindungen durch anodische Methoxylierung**

(57) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



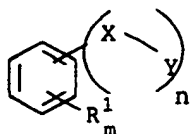
mit folgender Bedeutung für R<sup>1</sup>, A, B, m und n:

R<sup>1</sup>: unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen  
 A: unabhängig voneinander Methylen, Carbonyl oder -CH(OCH<sub>3</sub>)-  
 B: unabhängig voneinander H oder O-CH<sub>3</sub>  
 m: eine Zahl von 0 bis 3  
 n: eine Zahl von 1 bis 3

wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Oxidationszahl von 1 bis 9 aufweisen und sich die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formel I additiv aus den Oxidationszahlen der Gruppen A und B, die dabei entsprechend ihrer Anzahl in der Formel (I) berücksichtigt werden, zusammensetzen, mit der Maßgabe, daß

A = Methylen die Oxidationszahl 0,  
 A = -CH(OCH<sub>3</sub>)- die Oxidationszahl 1  
 A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,  
 B = H die Oxidationszahl 0  
 B = -OCH<sub>3</sub> die Oxidationszahl 1  
 hat,

durch elektrochemische Oxidation von Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

in der

- die Gruppen  $R^1$ ,  $m$  und  $n$  die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben,
- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen A in Formel I haben
- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen B in Formel I haben
- die Gruppen X und Y jedoch im Unterschied zu den Gruppen A und B der Formel (I) so ausgewählt sind, daß die Oxidationszahl der Verbindungen der Formel (II) wenigstens um 1 niedriger ist als die der Verbindungen der Formel (I), wobei die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formeln (II) und Gruppen X und Y analog zu denen Verbindungen der Formeln (I) und Gruppen A und B berechnet werden

wobei man die Oxidation in einer Elektrolysezelle durchführt, die aufgebaut ist aus

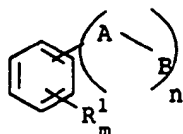
- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer Kationenaustauschermembran oder mehreren übereinander liegenden Schichten von Kationenaustauschermembranen besteht
- einer Kathode und einer Anode, die mit diesem in direktem Kontakt stehen,

unter Verwendung einer Elektrolyseflüssigkeit, bei der es sich um eine im wesentlichen Leitelektrolyt-freie organische Lösung handelt, enthaltend

- 10 bis 90 Gew.-% Methanol,
- 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen, bestehend aus den Verbindungen der Formel I und II, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II in der Elektrolytlösung, bezogen auf den Anteil der Verbindungen dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt,
- 1 bis 50 Gew.-% eines ggf. N-alkylierten Carbonsäureamids mit 1 bis 15 C-Atomen oder eines N-alkylierten Harnstoffs mit 3 bis 15 C-Atomen und
- 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittel.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

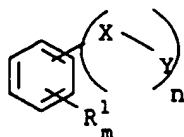
mit folgender Bedeutung für  $R^1$ , A, B, m und n:

- $R^1$ : unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ -bis  $C_4$ -Alkoxy oder Halogen  
 A: unabhängig voneinander Methylen, Carbonyl oder  $-CH(OCH_3)-$   
 B: unabhängig voneinander H oder  $O-CH_3$   
 m: eine Zahl von 0 bis 3  
 n: eine Zahl von 1 bis 3

- wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Oxidationszahl von 1 bis 9 aufweisen, sich die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formel I additiv aus den Oxidationszahlen der Gruppen A und B, die dabei entsprechend ihrer Anzahl in der Formel (I) berücksichtigt werden, zusammensetzen, mit der Maßgabe, daß

- A = Methylen die Oxidationszahl 0,  
 A =  $-CH(OCH_3)-$  die Oxidationszahl 1  
 A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,  
 B = H die Oxidationszahl 0  
 B =  $-OCH_3$  die Oxidationszahl 1  
 hat,

durch elektrochemische Oxidation von Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

- die Gruppen  $R^1$ , m und n die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben,
- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen A in Formel I haben
- die Gruppen Y die gleiche Bedeutung wie die Gruppen B in Formel I haben
- die Gruppen X und Y jedoch im Unterschied zu den Gruppen A und B der Formel (I) so ausgewählt sind, daß die Oxidationszahl der Verbindungen der Formel (II) wenigstens um 1 niedriger ist als die der Verbindungen der Formel (I), wobei die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formeln (II) und Gruppen X und Y analog zu denen Verbindungen der Formeln (I) und Gruppen A und B berechnet werden

wobei man die Oxidation in einer Elektrolysezelle durchführt, die aufgebaut ist aus

- einem Festkörperelektrolyten, der aus einer Kationenaustauschermembran oder mehreren übereinander liegenden Schichten von Kationenaustauschermembranen besteht
- einer Kathode und einer Anode, die mit diesem in direktem Kontakt stehen, unter Verwendung einer Elektrolyseflüssigkeit, bei der es sich um eine im wesentlichen Leitelektrolyt-freie organische Lösung handelt, enthaltend
- 10 bis 90 Gew.-% Methanol,

- 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen, bestehend aus den Verbindungen der Formel I und II, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II in der Elektrolytlösung, bezogen auf den Anteil der Verbindungen dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-%,
- 5
- 1 bis 50 Gew.-% eines ggf. N-alkylierten Carbonsäureamids mit 1 bis 15 C-Atomen oder eines N-alkylierten Harnstoffs mit 3 bis 15 C-Atomen und
  - 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittel,
- 10
- [0002] Es ist allgemein bekannt, die Solid-Polymer-Electrolyte Technology (SPE-Technologie) (vgl. "Ionenaustauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Fortschritts Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4) für die elektro-organische Synthese verschiedenartiger organischer Verbindungen einzusetzen. Bei dieser Technologie wirkt eine Ionenaustauscher-Membran als Festelektrolyt, sodaß elektrolytische Zellen auch ohne leitfähige Flüssigkeiten arbeiten können. Dieses Prinzip ermöglicht elektro-
- 15
- organische Synthesen an für die Substrate durchlässigen Elektroden ohne Zusatz von Leitelektrolyten.
- [0003] Konkret wird z.B. die Methoxylierung von Furan mit Methanol beschrieben (loc. cit. Kapitel 4.3.3). Beim Einsatz von einer weitgehend wasserfreien Lösung von Methanol und Furan als Elektrolyseflüssigkeit wurde jedoch festgestellt, daß große Zellspannungen erforderlich sind.
- [0004] Die konventionelle anodische Methoxylierung von Toluolderivaten in Methanol ist beispielsweise in: "Direct
- 20
- anodic oxidation of p-methoxytoluene in methanol", Ogibin, Y. D.; Illovaisky, A. I.; Merkulova, V. M.; Nikishin, G. I., Russian Chemical Bulletin, **44**, No. 3 (1995), 507-510 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden Leitsalze wie Fluoride oder Dialkylphosphate als Leitsalze eingesetzt.
- [0005] Bei Degner, D. et al, Top. Curr. Chem. **168** (1988) 17 bis 24 findet sich eine Übersicht über verschiedene elektrochemische Verfahren zur anodischen Methoxylierung von Toluolderivaten in Gegenwart von Leitsalzen, wobei Wasser und/oder Säuren als Medium dienen.
- 25
- [0006] In H. Wendt, H. Schneider, J. Appl. Electrochem. **16** (1986) 134-136 wird die anodische Methoxylierung von Toluolderivaten in Schwefelsäure, der zur Selektivitätssteigerung Mangan (II)- oder Cer(IV)-Salze als Mediatoren zugesetzt wurde, empfohlen.
- [0007] Die vorstehend beschriebenen Verfahren, die ohne Festkörperelektrolyt arbeiten, weisen jedoch den Nachteil
- 30
- auf, daß, bedingt durch die hohen Konzentrationen von Leitelektrolyten in der Elektrolyseflüssigkeit, die Ausbeuten noch zu Wünschen übrig lassen und die Isolierung der Produkte aufwendig ist. Dies liegt nicht nur daran, daß die Leitelektrolyte selbst abgetrennt werden müssen, sondern die Anwesenheit der Leitionen zeitigt auch eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten bei der elektro-organischen Synthese der Wertprodukte.
- [0008] Es bestand deshalb die Aufgabe, den Nachteilen der vorbekannten Verfahren zur anodischen Methoxylierung
- 35
- von Toluolderivaten abzuheffen. Insbesondere bestand die Aufgabe darin, ein Verfahren zur elektrochemischen Methoxylierung von Toluolderivaten zu entwickeln, bei dem die Elektrolysezellen über mehrere Tage hinweg störungsfrei und bei moderater Zellspannung betrieben werden können, die Bildung von Nebenprodukten gering und die Abtrennung der Wertprodukte aus der Reaktionsmischung wenig aufwendig ist.
- [0009] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.
- 40
- [0010] Daß die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch anodische Methoxylierung der entsprechenden Toluolderivate nach der SPE-Technologie in Gegenwart von Carbonsäureamiden besonders vorteilhaft durchführbar ist, ist für den Fachmann unerwartet. Dem Fachmann ist nämlich aus der eingangs zitierten Monographie ("Ionenaustauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Fortschritts Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4.3.4) bekannt, daß N,N-Dimethylformamid,
- 45
- N,N-Dimethylacetamid und N-Methyl-2-Pyrrolidon unter vergleichbaren Bedingungen wie bei der anodischen Methoxylierung der Toluolderivate leicht methoxyliert werden. Es hätte deshalb für den Fachmann nicht nahegelegen, daß die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) unter den definitionsgemäßen Bedingungen selektiv möglich ist, geschweige denn mit den genannten Vorteilen verbunden ist.
- [0011] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen
- 50
- Formel (I) mit Oxidationszahlen von 1 bis 9, bevorzugt von 1 bis 5.
- [0012] Bei der Berechnung der Oxidationszahlen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden die Oxidationszahlen jeder Gruppe A und jeder Gruppe B, die die Verbindungen enthalten, aufaddiert. Dabei wird, je nach dem für welche chemische Struktur die Gruppen A und B stehen, diesen Gruppen ein unterschiedlicher Zahlenwert zugeordnet.
- 55
- A = Methylen die Oxidationszahl 0,  
 A = -CH(OCH<sub>3</sub>)- die Oxidationszahl 1  
 A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,

B = H die Oxidationszahl 0

B = -OCH<sub>3</sub> die Oxidationszahl 1

[0013] Nach diesem Berechnungsverfahren hätte also beispielsweise Benzaldehyddimethylacetal die Oxidationszahl 2, da es eine Gruppe A, welcher die Oxidationszahl 1 zugeordnet ist (-CH(OCH<sub>3</sub>)-) und eine Gruppe B, welcher ebenfalls die Oxidationszahl 1 zugeordnet ist (-OCH<sub>3</sub>), enthält. Ein aromatischer Kern, der 2 Formylgruppen in Form ihres Methylacetals trägt, hat entsprechend die Oxidationszahl 4.

[0014] Besonders einfach lassen sich solche Verbindungen der Formel (I) herstellen, bei denen R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Methoxy und die Gruppe -A-B gemeinsam für das Dimethylacetal der Formylgruppe steht. Besonders bevorzugt sind dabei solche Verbindungen, bei denen n = 1 ist und die Gruppe -A-B in para-Position zu einer Methoxygruppe steht. Bei solchen Verbindungen, bei denen n = 2 ist, stehen diese beiden Gruppen bevorzugt in para-Position und die R<sup>1</sup> bedeutet Wasserstoff. Bei solchen Verbindungen, bei denen n = 3 ist, stehen die Gruppen -A-B in der 1, 3 und 5-Position am aromatischen Kern und R<sup>1</sup> bedeutet Wasserstoff.

[0015] Im allgemeinen geht man dabei von Verbindungen aus, in denen die Gruppe -X-Y für Methyl steht, die Oxidationszahl also 0 beträgt.

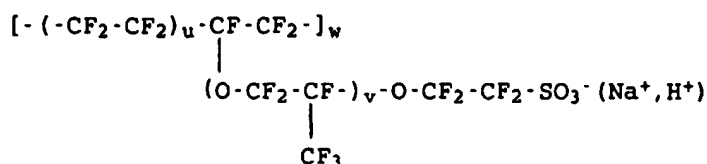
[0016] Es ist jedoch gleichfalls möglich, von solchen Verbindungen der Formel (I) auszugehen, in denen die Oxidationszahl höher als 0 ist, insbesondere von Methylbenzylether und den entsprechenden Derivaten. Auf diese Weise kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich zur Herstellung von Verbindungen mit relativ hohen Oxidationszahlen genutzt werden.

[0017] Im allgemeinen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Stoffmischungen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen gebildet. Falls in solchen Fällen Produkte der Formel (I) mit einer relativ niedrigen Oxidationszahl nicht gewünscht werden, ist es möglich, diese von den mit der höheren Oxidationszahl durch konventionelle Methoden abzutrennen, und die ersteren erneut nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der gewünschten Produkte einzusetzen. Beispielsweise ist es möglich, aus p-Methoxytoluol (Oxidationszahl 0) eine Mischung, die neben dem hauptsächlich gewünschten Anisaldehyd-Dimethylacetal (Oxidationszahl 2) noch p-Methoxybenzylmethylether (Oxidationszahl 1) enthält zu erzeugen. Nach Trennung der beiden Produkte kann den p-Methoxybenzylmethylether als Ausgangsverbindung erneut der Elektrolysezelle zuführen.

[0018] Elektrolysezellen, die mit einem Solid-Polymer-Elektrolyte (SPE) arbeiten, sind allgemein bekannt (vgl. "Ionen-austauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese", Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Fortschritte Berichte VDI Reihe 3 Nr 442; Düsseldorf: VDI Verlag 1996, Kapitel 4).

[0019] Als Kationenaustauschermembranen eignen sich besonders Polymere wie Polyethylen, Polyacrylate, Polysulfon und perfluorierte Polymere mit negativ geladenen Gruppen wie Carboxylat- und Sulfonatgruppen, die zu Folien verarbeitet sind.

[0020] Geeignete perfluorierte Polymere sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (III)



u = 5 bis 13,5

w = 500 bis 1500

v = 1,2 oder 3

[0021] In Formel (III) können die Sulfonatgruppen auch durch Carboxylatgruppen ersetzt sein.

[0022] Solche Folien sind handelsüblich und beispielsweise unter den Handelsnamen Nafion<sup>®</sup>, (Fa. E.I. Du Pont de Nemours and Company) und Gore Select<sup>®</sup> (Fa. W.L. Gore & Associates, Inc.) erhältlich.

[0023] Es hat sich teilweise als vorteilhaft herausgestellt, den Festkörperelektrolyten in Form eines mit einem gegebenenfalls N-alkylierten Carbonsäureamid mit 1 bis 15 C-Atomen gequollenen Gels einzusetzen, das erhältlich ist, indem man die Kationenaustauschermembran in dem Carbonsäureamid solange quellen läßt, bis das entstandene Gel das 1,2 bis 10 fache Gewicht der eingesetzten Kationenaustauschermembran aufweist. Die Gewichtszunahme läßt sich ermitteln, indem man die Membran vor der Quellung wiegt, unmittelbar nach der Herausnahme aus dem Quellmedium durch Abtupfen mit einem saugfähigen Vlies von der es benetzenden Flüssigkeit befreit und direkt danach eine Diffe-

renzwägung durchführt.

[0024] Besonders vorteilhaft führt man die Quellung mit N,N-Dimethylformamid durch. Die Quellung wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 50 bis 120°C durchgeführt.

[0025] Bei dem Festkörperelektrolyten kann es sich um eine einzige Kationenaustauschermembran oder um eine Schicht aus mehreren, bevorzugt 2 bis 10 Membranen übereinander handeln. Der Festkörperelektrolyt weist günstigerweise eine Dicke von 0,025 bis 0,2 mm auf.

[0026] Als Anoden- oder Kathodenmaterialien, mit denen bevorzugt die gesamte Fläche des Festkörperelektrolyten in Kontakt stehen, kommen poröse, elektrisch leitfähige Materialien, insbesondere Graphitfilzplatten, Kohlefilzplatten, oder textile Materialien, die an der Kontaktfläche zum Festkörperelektrolyten mit Kohlenstoff bedeckt sind, in Betracht.

[0027] Die Elektrolyseflüssigkeit, die mit der Anode in Kontakt steht, enthält

- 10 bis 95, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Methanol,
- 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen, bestehend aus den Verbindungen der Formel I und II, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II in der Elektrolytlösung, bezogen auf den Anteil der Verbindungen dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt
- 1 bis 50 bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% eines ggf. N-alkylierten Carbonsäureamids mit 1 bis 15 C-Atomen oder eines N-alkylierten Harnstoffs mit 3 bis 15 C-Atomen und
- 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 eines sonstigen inerten Lösungsmittels

[0028] Der Anteil der Verbindungen der Formel (I) an den Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Verbindungen der Formel I oder II, beträgt von 100 (beispielsweise zu Beginn der Umsetzung) bis zu 1 mol-% (beispielsweise am Ende der Umsetzung).

[0029] Als ggf. N-alkylierte Carbonsäureamide mit 1 bis 15 C-Atomen kommen Verbindungen wie Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamide, N-Methylpyrrolidon, Pyrrolidon sowie Benzamid in Betracht. Geeignete Harnstoffe sind N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff.

[0030] Geeignete sonstige Lösungsmittel sind solche, die mit den Verbindungen der Formel (I) und (II) unter den Verfahrensbedingungen praktisch keine Reaktion eingehen, also beispielsweise Wasser, Ether, Acetonitril, Benzonitril, Sulfolan, und Ester wie Essigsäuremethylester. Im allgemeinen beträgt der Anteil von Wasser in der Elektrolyseflüssigkeit nicht mehr als 10, bevorzugt 2 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 Gew.-%.

[0031] Die Elektrolyseflüssigkeit enthält im wesentlichen keine der ansonsten in konventionellen Zellen eingesetzten Leitelektrolyte wie Säuren, Laugen oder Leitelektrolyte, d.h., daß er im allgemeinen weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 1, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% dieser Leitelektrolyte enthält.

[0032] Zweckmäßigerweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß die Elektrolyseflüssigkeit die Anode parallel zur Grenzfläche Festkörperelektrolyt/Anode bevorzugt kontinuierlich durchströmt. Geeignet sind Strömungsgeschwindigkeiten der Elektrolyseflüssigkeit relativ zur Anode von 1 bis 10 cm/s.

[0033] Die Stromdichte beträgt im allgemeinen 0,1 bis 40, bevorzugt 1 bis 10 A/dm<sup>2</sup>. Die Spannungen, die erforderlich sind, diese Stromdichten zu erreichen, betragen im allgemeinen 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 Volt. Bei höheren Spannungen besteht die Gefahr der irreversiblen Schädigung des Festkörperelektrolyten.

[0034] Im allgemeinen ist die Temperatur, bei der man die Elektrolysezellen betreibt, unkritisch. Besonders lange Standzeiten lassen sich erzielen, wenn man sie bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb des Siedepunktes betreibt.

[0035] Entsprechend der Funktionsweise von Elektrolysezellen, die mit Kationenaustauschermembranen als Festkörperelektrolyt arbeiten, werden an der Kathode üblicherweise Protonen zu Wasserstoff reduziert.

[0036] Die Zellen, in denen sich das Verfahren ausüben läßt, sind bekannt und beispielsweise in loc. cit, Kapitel 4.2 sowie in der DE-A-19533773 beschrieben.

[0037] Für die Ausübung des Verfahrens im industriellen Maßstab eignen sich insbesondere die in der DE-A-19533773 beschriebenen seriell geschalteten Plattenstapelzellen.

[0038] Diese Plattenstapelzellen sind aus miteinander in Kontakt stehenden, parallel zueinander ausgerichteten Schichten aufgebaut, wobei sich die Schichten aus dem porösen, elektrisch leitfähigen Materials und die aus dem Festkörperelektrolyten abwechseln. Der grundsätzliche Aufbau von Plattenstapelzellen ist beispielsweise aus "Experiences with an Undivided Cell", Franz Wenisch et al., AlChE Symposium Series No 185, Vol. 75, Seiten 14 bis 18 bekannt.

[0039] Die Verbindungen der Formel (I), die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen als Gemisch mit den Ausgangsverbindungen anfallen, können nach allgemein bekannten Verfahren wie Kristallisation oder Destillation oder chromatographisch getrennt werden.

Experimenteller Teil

5 [0040] Tabelle 1 gibt die Bedingungen wieder, unter denen das Beispiel 2 (erfindungsgemäß) und das Beispiel 1 (zum Vergleich) durchgeführt wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 1 wiedergegeben. Zudem wurde bei Beispiel 1 im Gegensatz zu Beispiel 2 ein hoher Anteil unerwünschter hochmolekularer Produkte gebildet, die sich in üblichen Lösungsmitteln nicht vollständig lösen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

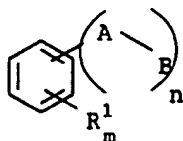
Tabelle 1

Betriebsbedingungen der Versuche in Abb. 1

| Versuch für Kurve Nr.  | 1   | 2        |
|--|---|----------|
| Ionen austauscher-Membran  | Kationenaustauscher-Membran (Nafion® 117) |          |
| Elektrodenmaterial   | Graphitfilz (Sigratherm®)                 |          |
| aktive Membranfläche   | 20 cm <sup>2</sup>                        |          |
| Stromdichte  | 300 A/m <sup>2</sup>                      |          |
| Temperatur im Anoden- und Kathoden-Raum  | 50 °C                                     |          |
| Zellzulauf (Anodenkammer)  | 20 g/h                                    |          |
| Konzentration an p-Methoxytoluol   | 2 Mol-%                                   |          |
| Konzentration an N,N-Dimethylformamid  | 0   | 8 Mol-%  |
| Konzentration an Methanol  | 98 Mol-%                                  | 90 Mol-% |
| Stromausbeuten der analysierten Produkte (% des Zellstroms):                       |   |          |
| p-Methoxybenzylmethylether<br>(1-fach methoxyliertes Produkt)                      | < 1 %                                     | 2 %      |
| Anisaldehyd-Dimethylacetal<br>(2-fach methoxyliertes Produkt)                      | < 25 %                                    | 55 %     |
| p-Methoxybenzoesäure-Methylester<br>(hydrolysiertes 3-fach methoxyliertes Produkt) | < 5 %                                     | 10 %     |
| Produkte aus der Methanol-Oxidation  | insgesamt unter 1 %                       |          |
| Produkte aus der Reaktion von<br>Methanol mit N,N-Dimethylformamid                 | nur Spuren, insgesamt unter 0,01 %        |          |

# Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

mit folgender Bedeutung für  $R^1$ , A, B, m und n:

$R^1$ : unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ -bis  $C_4$ -Alkoxy oder Halogen

A: unabhängig voneinander Methylen, Carbonyl oder  $-CH(OCH_3)-$

B: unabhängig voneinander H oder  $O-CH_3$

m: eine Zahl von 0 bis 3

n: eine Zahl von 1 bis 3

wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Oxidationszahl von 1 bis 9 aufweisen und sich die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formel I additiv aus den Oxidationszahlen der Gruppen A und B, die dabei entsprechend ihrer Anzahl in der Formel (I) berücksichtigt werden, zusammensetzen, mit der Maßgabe, daß

A = Methylen die Oxidationszahl 0,

A =  $-CH(OCH_3)-$  die Oxidationszahl 1

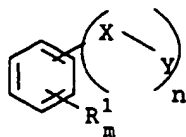
A = Carbonyl die Oxidationszahl 2,

B = H die Oxidationszahl 0

B =  $-OCH_3$  die Oxidationszahl 1

hat,

durch elektrochemische Oxidation von Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

in der

- die Gruppen  $R^1$ , m und n die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben,
- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen A in Formel I haben
- die Gruppen X die gleiche Bedeutung wie die Gruppen B in Formel I haben
- die Gruppen X und Y jedoch im Unterschied zu den Gruppen A und B der Formel (I) so ausgewählt sind, daß die Oxidationszahl der Verbindungen der Formel (II) wenigstens um 1 niedriger ist als die der Verbindungen der Formel (I), wobei die Oxidationszahlen der Verbindungen der Formeln (II) und Gruppen X und Y analog zu denen Verbindungen der Formeln (I) und Gruppen A und B berechnet werden wobei man die Oxidation in einer Elektrolysezelle durchführt, die aufgebaut ist aus
  - einem Festkörperelektrolyten, der aus einer Kationenaustauschermembran oder mehreren übereinander liegenden Schichten von Kationenaustauschermembranen besteht
  - einer Kathode und einer Anode, die mit diesem in direktem Kontakt stehen, unter Verwendung einer Elektrolyseflüssigkeit, bei der es sich um eine im wesentlichen Leitelektrolyt-freie

organische Lösung handelt, enthaltend

- 10 bis 90 Gew.-% Methanol,
- 5     - 1 bis 50 Gew.-% Verbindungen ausgewählt aus einer Gruppe von Verbindungen, bestehend aus den Verbindungen der Formel I und II, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II in der Elektrolytlösung, bezogen auf den Anteil der Verbindungen dieser Gruppe, mindestens 1 Mol-% beträgt,
- 10     - 1 bis 50 Gew.-% eines ggf. N-alkylierten Carbonsäureamids mit 1 bis 15 C-Atomen oder eines N-alkylierten Harnstoffs mit 3 bis 15 C-Atomen und
- 0 bis 30 Gew.-% eines sonstigen inerten Lösungsmittel.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Anode um eine Schicht eines porösen, elektrisch leitfähigen Materials handelt, das ganzflächig mit dem Festkörperelektrolyt in Kontakt steht.
- 15     3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Anode um eine Graphitfilzplatte, eine Kohlefilzplatte oder ein textiles Material handelt, das an der Kontaktfläche zum Festkörperelektrolyten mit Kohlenstoff bedeckt ist.
- 20     4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyseflüssigkeit die Anode parallel zur Grenzfläche Festkörperelektrolyt/Anode durchströmt.
- 25     5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren in einer seriell geschalteten Plattenstapelzelle durchführt, die aufgebaut ist aus miteinander in Kontakt stehenden, parallel zueinander ausgerichteten Schichten, wobei sich die Schichten aus dem porösen, elektrisch leitfähigen Material und die aus dem Festkörperelektrolyten abwechseln.
- 30     6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Festkörperelektrolyt ein Gel aus einem perfluorierten Kationenaustauschermembran und einem gegebenenfalls N-alkyliertes Carbonsäureamid mit 1 bis 15 C-Atomen einsetzt, das erhältlich ist, indem man die perfluorierte Kationenaustauschermembran in dem Carbonsäureamid solange quellen läßt, bis das entstandene Gel das 1,2 bis 10 fache Gewicht der eingesetzten Kationenaustauschermembran aufweist.
- 35     7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Quellung der perfluorierten Kationenaustauschermembran N,N-Dimethylformamid einsetzt.
- 40     8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolysezelle bei der Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit oder einer Temperatur bis zu 5°C unterhalb des Siedepunktes betreibt.
- 45     9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als gegebenenfalls N-alkyliertes Carbonsäureamid mit 1 bis 15 C-Atomen, welches Bestandteil der Elektrolyseflüssigkeit ist, N,N-Dimethylformamid einsetzt.
- 50     10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kationenaustauschermembran ein perfluoriertes Polymer, das Sulfonatgruppen trägt, einsetzt.
- 55

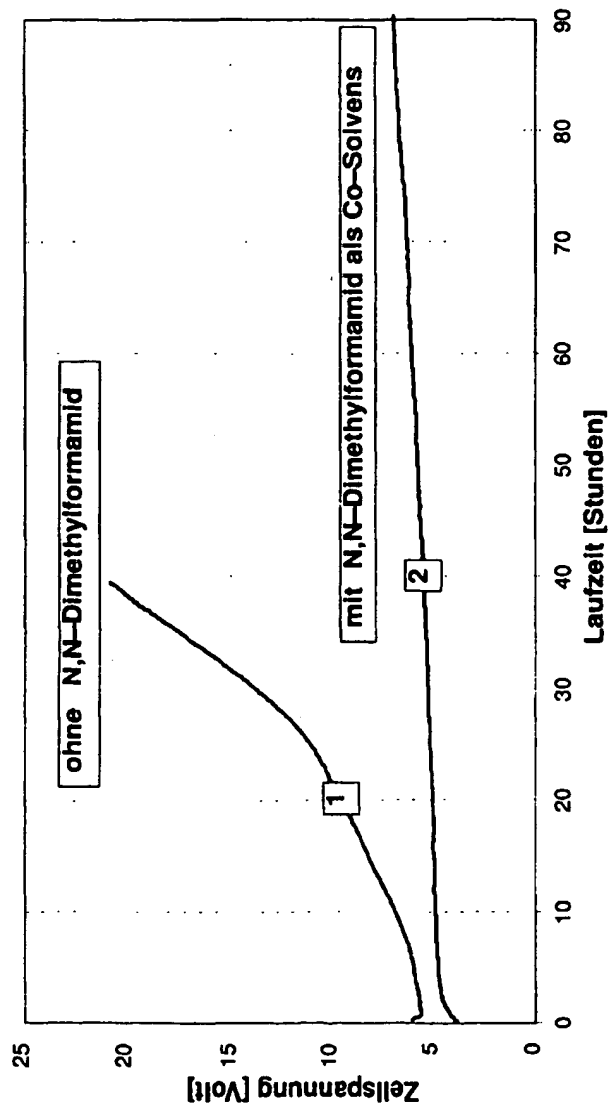


Abb. 1 Verlauf der Zellspannung bei der Umsetzung von p-Methoxytoluol ohne und mit Zusatz des Co-Solvens N,N-Dimethylformamid



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 1283

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |  |  |
|---|--|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft<br>Anspruch                             | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A   | J. JÖRISSEN: "ion-exchange membranes as solid polymer electrolytes (SPE) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes."<br>ELECTROCHIMICA ACTA,<br>Bd. 41, Nr. 4, 1996, Seiten 553-562,<br>XP002115510<br>see whole document | 1,2,6,7,<br>10                                   | C25B3/02                                   |
| A   | R.S. GIRT K. SCOTT: "Pretreatment of ion-exchange membranes for use in the solid polymer electrolyte reactor"<br>8. April 1988 (1988-04-08), INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, RUGBY UK<br>XP002115511<br>* Seite 1 - Seite 7 *             | 1,6,7  |  |
|   |  |  | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.6)    |
|   |  |  | C25B                                       |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |  |  |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |  | Abchlußdatum der Recherche<br>16. September 1999 | Prüfer<br>Groseiller, P                    |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : mündliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |  |  |  |

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**